

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕКСАХЛОРОЦИРКОНАТА (4-ФТОРБЕНЗИЛ)ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$

В.В. Шарутин¹, О.К. Шарутина¹, А.В. Рыбакова¹, О.С. Ельцов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$ (**1**) был синтезирован реакцией (4-фторбензил)трифенилфосфонийхлорида с четыреххлористым цирконием в растворе ацетонитрила. Структура соединения была охарактеризована методами ИК, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции. По данным рентгенографии, кристаллы комплексов **1** состоят из двух типов тетраэдрических (4-фторбензил)трифенилфосфониевых катионов (СРС 99,44(13)–114,94(12)°, Р–С 1,706(2)–1,935(3) Å) и октаэдрические анионы $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ (*транс*-углы ClZrCl равны 177,35(3)–178,62(3)°, расстояния Zr–Cl составляют 2,4308(9)–2,5350(11) Å). Структура комплекса **1** формируется за счет слабых водородных связей между катионами и анионами. В ИК-спектре комплекса **1** присутствуют интенсивная полоса валентных колебаний связи F–C_{Ar} при 997 см⁻¹, полоса колебаний связей Р–C_{Ar} при 1439 см⁻¹ и полосы деформационных и валентных колебаний С–Н при 743 и 3059, 2912 см⁻¹. В спектре ЯМР ^{31}P комплекса **1** характеристичным сигналом является дублет за счет дальнего взаимодействия на атоме фтора ($J = 8,8$ Гц). Все сигналы углеродных атомов в спектре ЯМР ^{13}C за счет прямых и дальних взаимодействий с атомами фтора и фосфора наблюдаются в виде дублетов и дублетов-дублетов.

Ключевые слова: тетрагидрид циркония, хлорид (4-фторбензил)трифенилфосфония, гексахлорцирконат (4-фторбензил)трифенилфосфония, реакция присоединения.

Введение

Многие значимые достижения в области органической химии связаны с использованием комплексов переходных металлов. Среди них можно выделить комплексы циркония, являющиеся эффективными катализаторами превращений непредельных углеводородов и металлоорганических соединений [1–4]. Известна высокая каталитическая активность комплексов циркония в реакциях полимеризации этилена [5–10], гидрирования олефинов [11, 12] и энантиоселективного алкилирования ароматических соединений [13, 14]. Следует также отметить, что и сам четыреххлористый цирконий используется в катализе [15]. О получении многокомпонентных каталитических систем, содержащих комплексы циркония, ранее не сообщалось, между тем устойчивые к действию влаги гексахлороцирконатные комплексы могут быть использованы для получения многокомпонентных катализаторов, например гексахлороцирконаты тетраорганилфосфония [16–24]. В данной работе впервые синтезирован и структурно охарактеризован комплекс циркония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$.

Экспериментальная часть

ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках КВг в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Спектры ЯМР ^1H (600 МГц), ^{13}C (151 МГц), ^{31}P (243 МГц) и ^{19}F (565 МГц) были записаны для растворов CD₃CN соединений на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE NEO 600 МГц, оснащенном криозондом Prodigy, в качестве стандарта использовались сигналы растворителя.

Элементный анализ на содержание С и Н проводили на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Температуру плавления измеряли на приборе Netzsch 449C Jupiter.

Синтез гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония (1)

Тетрахлорид циркония (0,200 г, 0,860 ммоль) добавляют к раствору хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония (0,698 г, 1,720 ммоль) в 30 мл ацетонитрила и перемешивают 1 ч. Через 24 ч растворитель удаляли, осадок перекристаллизовывали из смеси 30 мл ацетонитрила и 10 мл изопропилового спирта. Бесцветные прозрачные кристаллы соединения **1** отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0,736 г (82 %), $T_{пл}$ 280 °С. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3059 (C–H), 2912 (C–H), 1601, 1585, 1508, 1483, 1439 (P–C_{Ar}), 1398, 1314, 1244, 1111, 997 (F–C_{Ar}), 843, 833, 768, 743 (C–H), 718, 689, 554, 515, 503, 478, 442.

ЯМР 1H (600 МГц, Ацетонитрил- d_3 , δ , м. д., $J/Гц$): 7,93–7,85 (м, 3H); 7,69 (т. д, $J = 8,0; 3,6; 6H$); 7,60 (д.д, $J = 8,4; 1,1, 3H$); 7,58 (д.д, $J = 8,4; 1,1; 3H$); 7,08–6,91 (м, 4H); 4,71 (д, $J = 14,4; 2H$).

ЯМР ^{13}C (151 МГц, Ацетонитрил- d_3 , δ , м.д., $J/Гц$) 163,77 (д.д, $J = 246,6; 4,1$); 136,28 (д, $J = 3,3$); 135,23 (д, $J = 9,8$); 134,00 (д, $J = 5,3$); 133,95 (д, $J = 5,4$); 131,17 (д, $J = 12,0$); 124,36 (д.д, $J = 8,4; 3,2$); 116,83 (д, $J = 25,1$); 29,98 (д, $J = 49,0$).

ЯМР ^{19}F (565 МГц, Ацетонитрил - d_3 , δ , м.д.) – 114,32 (м).

ЯМР ^{31}P (243 МГц, Ацетонитрил - d_3 , δ , м.д., $J/Гц$) 22,56 (д, $J = 8,8$).

Элементный анализ для $C_{50}H_{42}Cl_6F_2P_2Zr$: Вычислено: С, 57,31; Н, 4,01. Найдено: С, 57,25; Н, 4,12.

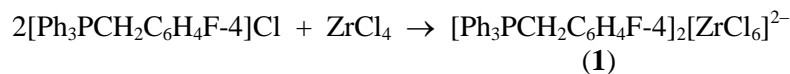
Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединения **1** проводили на дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения осуществлялись с использованием программ SMART и SAINT-Plus [25]. Все расчеты были выполнены с использованием программного обеспечения SHELXTL/PC [26], OLEX2 [27]. Структура была определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры соединения **1** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (идентификатор CCDC: 2063132 для **1**). Копии данных можно получить бесплатно по заявлению в CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Кристаллографические, экспериментальные и уточненные данные для структуры 1

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{50}H_{42}Cl_6F_2P_2Zr$
M	1046,69
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, \text{ \AA}$	19,871(6)
$b, \text{ \AA}$	12,900(4)
$c, \text{ \AA}$	21,463(9)
α , град.	90
β , град.	116,959(13)
γ , град.	90
$V, \text{ \AA}^3$	4904(3)
Z	4
ρ (выч.), $г/см^3$	1,418
μ , $мм^{-1}$	0,658
$F(000)$	2128,0
Размер кристалла, $мм^3$	$0,39 \times 0,27 \times 0,24$
Область сбора данных по 2θ , град	5,684–57
Интервалы индексов отражений	$-26 \leq h \leq 26, -17 \leq k \leq 17, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	141773
Независимые отражения (R_{int})	12275 ($R_{int} = 0,0439$)
Переменных уточнения	551
$GOOF$	1,059
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0424, wR_2 = 0,1071$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0610, wR_2 = 0,1221$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{ \AA}^3$	0,80/–0,70

Результаты и обсуждение

Комплекс **1** образовывался при добавлении тетрахлорида циркония к раствору хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония в ацетонитриле:



После кристаллизации вещества из смеси MeCN с EtOH (3:1) получали бесцветные прозрачные кристаллы **1**. Выделенные кристаллы устойчивы на воздухе, хорошо растворяются в ацетонитриле, метиловом спирте, не растворяются в воде при комнатной температуре.

Известно, что полосы поглощения F–C_{Ar} вследствие отсутствия значительного влияния окружения на колебания этих связей находятся в достаточно узком интервале [28]: 1110–1000 см⁻¹ и легко обнаруживаются в ИК-спектрах. В ИК-спектре комплекса **1** присутствует интенсивная полоса при 997 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям F–C_{Ar}. Колебаниям связей P–C_{Ar} в ИК-спектре соединения **1** соответствует полоса при 1439 см⁻¹, попадающая в область 1450–1435 см⁻¹, охарактеризованную ранее для подобных производных [28]. Кроме того, в ИК-спектре присутствуют полосы при 743 и 3059, 2912 см⁻¹, относящиеся к деформационным и валентным колебаниям C–H соответственно.

В спектре ЯМР ¹H комплекса наблюдаются сигналы протонов, по своим значениям химических сдвигов, интегральной интенсивности и мультиплетности соответствующие структуре гексахлорцирконата 4-фторбензилтрифенилфосфония. Характеристичным является наблюдаемый в спектре ЯМР ³¹P дублет с КССВ 8,8 Гц за счет дальнего взаимодействия на атоме фтора. Также все сигналы углеродов в спектре ЯМР ¹³C за счет прямых и дальних взаимодействий с атомами фтора и фосфора наблюдаются в виде дублетов и дублетов-дублетов.

По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов 4-фторбензилтрифенилфосфония и октаэдрические гексахлорцирконатные анионы [ZrCl₆]²⁻ (см. рисунок).

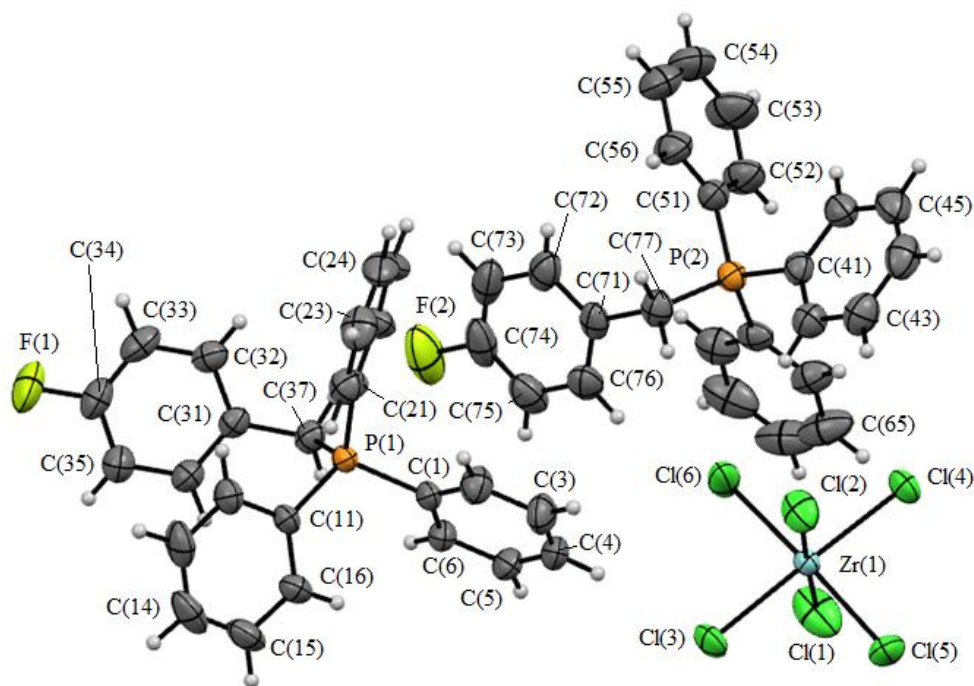


Рис. 1. Структура гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония **1** (по данным РСА)

Тетраэдрическая координация атомов фосфора в катионах несколько искажена: углы CPC испытывают отклонения от теоретического значения и составляют 99,44(13)–114,94(12)°, длины связей P–C_{Ph} (1,706(2)–1,935(3) Å) близки между собой, как и расстояния P–C_{Alk} (1,710(3), 1,868(3), Å). Связи цирконий-углерод в анионах [ZrCl₆]²⁻ отклоняются от линейной конфигура-

ции (*транс*-углы ClZrCl равны 177,35(3)–178,62(3)°). Расстояния Zr–Cl в анионах несколько отличаются друг от друга (2,4308(9)–2,5350(11) Å) и близки к сумме ковалентных радиусов атомов (2,44 Å [29]). Структурная организация кристалла **1** преимущественно обусловлена межмолекулярными водородными связями Cl…H. Так, катионы, располагающиеся в центре кристаллической ячейки, образуют водородные связи с периферийными анионами через контакты Cl…H (2,74–2,79 Å). Ассоциация анионов за счет контактов Zr…Cl…Zr в кристаллах отсутствует, что объясняется большим объемом фосфорорганических катионов, исключающим возможность сближения анионов и образования из них полимерных цепей. Тем не менее в кристалле **1** присутствуют контакты F…H (2,33; 2,56 Å), что, возможно, связано с особенностями его кристаллической упаковки.

Выводы

Таким образом, в кристалле гексахлорцирконата 4-фторбензилтрифенилфосфония, синтезируемого из хлорида 4-фторбензилтрифенилфосфония и тетрахлорида циркония в ацетонитриле, гексахлорцирконатные анионы мономерны, структура комплекса формируется за счет слабых водородных связей между катионами и анионами.

Литература

1. Джемилев, У.М. Комплексы циркония в синтезе и катализе / У.М. Джемилев, О.С. Вострикова, А.Г. Ибрагимов // Успехи химии. – 1986. – 55 (2). – С. 191–224.
2. Schwartz, I. Hydrozirconation: A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis / I. Schwartz, J. Labinger // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1976. – V. 15. – P. 333–340. DOI: 10.1002/anie.197603331.
3. Schwartz, J. Organozirconium compounds in organic synthesis: cleavage reactions of carbon-zirconium bonds / J. Schwartz // *Pure Appl. Chem.* – 1980. – Vol. 52(3). – P. 733–740. DOI: 10.1351/pac198052030733.
4. Rogers, J. S. Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production / J. S. Rogers, G. C. Bazan, and C. K. Sperry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119(39). – P. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n.
5. Novel Zirconium Complexes with Constrained Cyclic β -Enaminoketonato Ligands: Improved Catalytic Capability Toward Ethylene Polymerization / K.-T. Wang, Y.-X. Wang, B. Wang et al. // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45. – P. 10308–10318. DOI: 10.1039/C6DT01391K.
6. Zirconium Enolatoimine Complexes in Olefin Polymerization / S.M. Yu, U. Tritschler, I. Göttker-Schnetmann, and S. Mecking // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39(19). – P. 4612–4618. DOI: 10.1039/B916289E.
7. Titanium and Zirconium Permethylpentalene Complexes, Pn^*MCpRX , as Ethylene Polymerization Catalysts / D.A. X. Fraser, Z.R. Turner, J.-Ch. Buffet, and D. O'Hare // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35(16). – P. 2664–2674. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00417.
8. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type *Bis*(phenolate) Ligands / N. Nakata, T. Toda, Y. Saito et al. // *Polymers.* – 2016. – Vol. 8(2). – P. 31–40. DOI: 10.3390/polym8020031.
9. Theaker, G.W. Zirconium-Catalyzed Polymerization of a Styrene: Catalyst Reactivation Mechanisms Using Alkenes and Dihydrogen / G.W. Theaker, C. Morton, and P. Scott // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44(6). – P. 1393–1404. DOI: 10.1021/ma102835p.
10. Catalytically Active N-Acylamidine-Zirconium Complexes: Synthesis, Structures, and Application in Ethylene Polymerization / Th. Holtrichter-Rößmann, I. Häger, C.-G. Daniliuc, R. Fröhlich, K. Bergander, C. Troll, B. Rieger, René S. Rojas, and E.-Ul. Würthwein // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35(11). – P. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240.
11. Cuenca, T. Dicyclopentadienyl-titanium and -Zirconium Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Olefins / T. Cuenca, J. C. Flores, and P. Royo // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – Vol. 462(1-2). – P. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2.
12. Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrogenation with a Reactive Intramolecular Zr^+ /Amine Frustrated Lewis Pair / X. Xu, G. Kehr, C.G. Daniliuc, and G. Erker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137(13). – P. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623.

13. Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylations of Indoles with Simple Enones Catalyzed by Zirconium(IV)–BINOL Complexes[†] / G. Blay, I. Fernandez, J. R. Pedro, and C. Vila // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9(13). – P. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820.
14. Enantioselective Zirconium-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Pyrrole with Trifluoromethyl Ketones / G. Blay, I. Fernandez, A. Monleon et al. // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11(2). – P. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m.
15. Mo, L.-P. Recent Applications of Zirconium Compounds as Catalysts or Reagents in Organic Synthesis / L.-P. Mo and Zh.-H. Zhang // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 15(22). – P. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520.
16. [Na-15-Krone-5]₂[ZrF₂Cl₄] und (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5]₂[ZrF₂Cl₄] and (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Syntheses, IR Spectra, and Crystal Structures / E. Hartmann, K. Dehnicke, D. Fenske et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1989. – Vol. 44(10). – P. 1155–1160. DOI: 10.1515/znb-1989-1001.
17. Chen, L. Synthesis, Structure, and Reactivity of [Zr₆C₁₁₈H₅]²⁻, the First Paramagnetic Species of Its Class / L. Chen and F.A. Cotton // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35(25). – P. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q.
18. Chen, L. Synthesis and Structural Characterization of Compounds Containing the [Zr₆C₁₁₈H₅]³⁻ Cluster Anion. Determination of the Number of Cluster Hydrogen Atoms / L. Chen, F. A. Cotton, and W.F. Wojtczak // *Inorg. Chem.* – 1997. – Vol. 36(18). – P. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i.
19. Synthesis and Structure of (Ph₄P)₂MCl₆ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu) / S.G. Minasian, K.S. Boland, R.K. Feller, A.J. Gaunt, S.A. Kozimor, I. May, S.D. Reilly, B.L. Scott, and D.K. Shuh // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51(10). – P. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d.
20. Gauch, F. Synthese und Kristallstrukturen der Mehrkernigen Rhenium–Nitrido-Komplexe [Re₂N₂Cl₄(PMe₂Ph)₄(MeCN)] und [Re₄N₃Cl₉(PMe₂Ph)₆] / F. Gauch and J. Strahle // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – Vol. 626, Iss. 5. – P. 1153–1158. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1153::AID-ZAAC1153>3.0.CO;2-0.
21. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов циркония [Ph₃PR]²⁺[ZrCl₆]²⁻, R = Et, CH₂Ph, CH₂C(O)OMe / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Лобанова // *Журн. неорг. химии.* – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1549–1554.
22. Синтез и строение гексахлорцирконатов три-фенилбут-2-енил- и трифенилметоксиметилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2019. – Т. 62, вып. 6. – С. 36–40.
23. Синтез и строение комплексов циркония [Et₂H₂N]²⁺[ZrCl₆]²⁻, [Me₃NCH₂Ph]²⁺[ZrCl₆]²⁻·MeCN, [Ph₃PC₆H₄(CHPh₂-4)]²⁺[ZrCl₆]²⁻·2 MeCN, и [Ph₄Sb]²⁺[ZrCl₆]²⁻ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова, О.С. Ельцов // *Известия академии наук. Серия химическая.* – 2019. – Т. 68, №1. – С. 24–31.
24. Андреев, П.В. Синтез и строение комплексов циркония [Ph₃PCH=CHMe]₂[ZrCl₆] и гафния [Ph₃PCH₂C(O)Me]₂[HfCl₆] / П.В. Андреев, Е.В. Лобанова, П.Д. Дрожилкин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2019. – Т. 11, № 26. – С. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403.
25. SMART and SAINT-Plus: Data Collection and Processing Software for the SMART System, Versions 5.0 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
26. SHELXTL/PC: An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Versions 5.10 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
27. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42(2). – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
29. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорг. хим.* – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Ельцов Олег Станиславович – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: o.s.eltsov@urfu.ru

Поступила в редакцию 24 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220210

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF (4-FLUOROBENZYL)TRIPHENYLPHOSPHONIUM HEXACHLOROZIRCONATE $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][ZrCl_6]$

V.V. Sharutin¹, sharutin50@mail.ru
O.K. Sharutina¹, sharutinao@mail.ru
A.V. Rybakova¹, rybakovaav@susu.ru
O.S. El'tsov², o.s.eltsov@urfu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

(4-Fluorobenzyl)triphenylphosphonium hexachlorozirconate $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][ZrCl_6]^{2-}$ (**1**) have been synthesized via the reaction of (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium chloride with zirconium tetrachloride in acetonitrile solution. The structure of the compound was characterized by IR, ¹H, ¹³C{¹H} and ¹⁹F{¹H} NMR-spectroscopy, elemental analysis, and single-crystal X-ray diffraction. According to the X-ray data the crystals of complex **1** consist of two types of tetrahedral (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium cations (the CPC angles are 99.44(13)–114.94(12)°, the P–C distances are 1.706(2)–1.935(3) Å) and octahedral anions $[ZrCl_6]^{2-}$ (the ClZrCl *trans*-angles are 177.35(3)°–178.62(3)°, the Zr–Cl distances are 2.4308(9)–2.5350(11) Å). The structure of complex **1** is formed due to weak hydrogen bonds between cations and anions. The IR spectrum of complex **1** contains an intense band of stretching vibrations of the F–C_{Ar} bond at 997 cm⁻¹, a band of vibrations of the P–C_{Ar} bonds at 1439 cm⁻¹, and bands of bending and stretching vibrations of C–H at 743 and 3059, 2912 cm⁻¹. In the ³¹P NMR spectrum of complex **1** the characteristic signal is a doublet due to long-range interaction at the fluorine atom (*J* = 8.8 Hz). All signals of carbon atoms in the ¹³C NMR spectrum, due to direct and long-range interactions with fluorine and phosphorus atoms, are observed in the form of doublets and doublet-doublets.

Keywords: zirconium tetrachloride, (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium chloride, (4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium hexachlorozirconate, addition reaction.

References

1. Dzhemilev U. M., Vostrikova O. S., and Ibragimov A.G. Zirconium Complexes in Synthesis and Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 1986, vol. 55(2), pp. 66–82. DOI: 10.1070/RC1986v055n02ABEH003172
2. Schwartz J., Labinger J. A. Hydrozirconation: A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, vol. 15, pp. 333–340. DOI: 10.1002/anie.197603331
3. Schwartz J. Organozirconium Compounds in Organic Synthesis: Cleavage Reactions of Carbon-Zirconium Bonds. *Pure Appl. Chem.*, 1980, vol. 52(3), pp. 733–740. DOI: 10.1351/pac198052030733

4. Rogers J. S., Bazan G. C., & Sperry C. K. Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119(39), pp. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n
5. Wang K.-T., Wang Y.-X., Wang B., Li Y.-G., & Li Y.-S. Novel Zirconium Complexes with Constrained Cyclic β -Enaminoketonato Ligands: Improved Catalytic Capability Toward Ethylene Polymerization. *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45(25), pp. 10308–10318. DOI: 10.1039/C6DT01391K
6. Yu S.-M., Tritschler U., Göttker-Schnetmann I., Mecking S. Zirconium Enolatoimine Complexes in Olefin Polymerization. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39(19), pp. 4612–4618. DOI: 10.1039/B916289E
7. Fraser D. A. X., Turner Z. R., Buffet J.-C., & O'Hare D. Titanium and Zirconium Permethylenetalene Complexes, Pn^*MCpRX , as Ethylene Polymerization Catalysts. *Organometallics*, 2016, vol. 35(16), pp. 2664–2674. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00417
8. Nakata N., Toda T., Saito Y., Watanabe T., & Ishii A. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligands. *Polymers*, 2016, vol. 8(2), pp. 31–40. DOI: 10.3390/polym8020031
9. Theaker G.W., Morton C., & Scott P. Zirconium-Catalyzed Polymerization of a Styrene: Catalyst Reactivation Mechanisms Using Alkenes and Dihydrogen. *Macromolecules*, 2011, vol. 44(6), pp. 1393–1404. DOI: 10.1021/ma102835p
10. Holtrichter-Rößmann T., Häger I., Daniliuc C.-G., Fröhlich R., Bergander K., Troll C., Würthwein E.-U. Catalytically Active N-Acylamidine–Zirconium Complexes: Synthesis, Structures, and Application in Ethylene Polymerization. *Organometallics*, 2016, vol. 35(11), pp. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240
11. Cuenca T., Flores J.C., & Royo P. Dicyclopentadienyl-titanium and -Zirconium Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Olefins. *J. Organomet. Chem.*, 1993, vol. 462(1-2), pp. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2
12. Xu X., Kehr G., Daniliuc C.G., & Erker G. Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrogenation with a Reactive Intramolecular Zr^+ /Amine Frustrated Lewis Pair. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137(13), pp. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623
13. Blay G., Fernández I., Pedro J.R., & Vila C. Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylations of Indoles with Simple Enones Catalyzed by Zirconium(IV)–BINOL Complexes[†]. *Org. Lett.*, 2007, vol. 9(13), pp. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820
14. Blay G., Fernández I., Monleón A., Pedro J.R., & Vila C. Enantioselective Zirconium-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Pyrrole with Trifluoromethyl Ketones. *Org. Lett.*, 2009, vol. 11(2), pp. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m
15. Mo L.-P., & Zhang Z.-H. Recent Applications of Zirconium Compounds as Catalysts or Reagents in Organic Synthesis. *Curr. Org. Chem.*, 2011, vol. 15(22), pp. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520
16. Hartmann E., Dehnicke K., Fenske D., Goesmann H., & Baum G. [Na-15-Krone-5]₂[ZrF₂Cl₄] und (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5]₂[ZrF₂Cl₄] and (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Syntheses, IR Spectra, and Crystal Structures. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1989, vol. 44(10), pp. 1155–1160. DOI: 10.1515/znb-1989-1001
17. Chen L., & Cotton F.A. Synthesis, Structure, and Reactivity of [Zr₆C₁₈H₅]²⁻, the First Paramagnetic Species of Its Class. *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35(25), pp. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q
18. Chen L., Cotton F.A., & Wojtczak W.A. Synthesis and Structural Characterization of Compounds Containing the [Zr₆C₁₈H₅]³⁻ Cluster Anion. Determination of the Number of Cluster Hydrogen Atoms. *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36(18), pp. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i
19. Minasian S.G., Boland K.S., Feller R.K., Gaunt A.J., Kozimor S.A., May I., Shuh D.K. Synthesis and Structure of (Ph₄P)₂MCl₆ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu). *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51(10), pp. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d
20. Gauch F., Strahle J. Synthese und Kristallstrukturen der Mehrkernigen Rhenium–Nitrido-Komplexe [Re₂N₂Cl₄(PMe₂Ph)₄(MeCN)] und [Re₄N₃Cl₉(PMe₂Ph)₆]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, vol. 626, iss. 5, pp. 1153–1158. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1153::AID-ZAAC1153>3.0.CO;2-0.

21. Sharutin V.V., Sharutina, O.K., & Lobanova, E.V. Zirconium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]^{2+}[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, R = Et, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63(12), pp. 1558–1563. DOI: 10.1134/S0036023618120197.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Lobanova E.V., Andreev P.V. [Synthesis and Structure of Triphenylbut-2-enyl- and Triphenylmethoxymethylphosphonium Hexachlorozirconates]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019, vol. 62, no. 6, pp. 36–40. [in Russ.]
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., & El'tsov O.S. Synthesis and structures of zirconium complexes $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2-4)]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ MeCN}$, and $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^{+2}[\text{ZrCl}_6]^{2-}$. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68(1), pp. 24–31. DOI: 10.1007/s11172-019-2411-9.
24. Andreev P.V., Lobanova E.V., Drozhilkin P.D. [Synthesis and Structure of Zirconium $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]_2[\text{ZrCl}_6]$ and Hafnium $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2[\text{HfCl}_6]$ Complexes]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 4, pp. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403. (in Russ.)
25. SMART and SAINT-Plus: Data Collection and Processing Software for the SMART System, Versions 5.0 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
26. SHELXTL/PC: An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Versions 5.10 (Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 1998).
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., & Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallography*, 2009, vol. 42(2), pp. 339–341. DOI: 10.1107/s0021889808042726.
28. Prech E., Bul'mann F., Affolter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determination of the Structure of Organic Compounds]. Moscow, Mir, 2006, 440 p.
29. Batcanov S.S. [Atomic Radii of Elements]. *J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037.

Received 24 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова, О.С. Ельцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 90–97. DOI: 10.14529/chem220210

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., El'tsov O.S. Synthesis and Structure of (4-Fluorobenzyl)triphenylphosphonium Hexachlorozirconate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{ZrCl}_6]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 90–97. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220210